

## Two-layer system

Patent Number: DE3702897

Publication  
date: 1988-08-11

Inventor(s): KOEHLER MANFRED DR [DE]; POETSCH EIKE DR [DE]; OHNGEMACH JOERG DR [DE];  
DORSCH DIETER DR [DE]; EIDENSCHINK RUDOLF DR [DE]; GREBER GERHARD PROF  
DR [AT]

Applicant(s): MERCK PATENT GMBH [DE]

Requested  
Patent: ☐ DE3702897

Application  
Number: DE19873702897 19870131

Priority  
Number(s): DE19873702897 19870131

IPC  
Classification: C09D7/00; C08F2/50; C08F4/02; B32B27/16; G03F7/10; G02B6/12; G02F1/35; G11B7/24

EC  
Classification: G03F7/095

Equivalents:

---

### Abstract

---

Radiation-curable two-layer systems containing immobilised photoinitiators are suitable for the production of constant-thickness, strongly adherent coatings and relief structures of high resolution and edge steepness.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

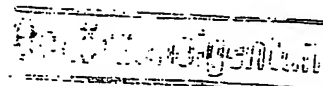


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3702897 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 02 897.9  
㉔ Anmeldetag: 31. 1. 87  
㉕ Offenlegungstag: 11. 8. 88

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C09D 7/00**  
C 08 F 2/50  
C 08 F 4/02  
B 32 B 27/16  
G 03 F 7/10  
G 02 B 6/12  
G 02 F 1/35  
G 11 B 7/24



DE 3702897 A1

㉑ Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉒ Erfinder:

Köhler, Manfred, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Poetsch, Eike, Dr., 6109 Mühlthal, DE; Ohngemach, Jörg, Dr., 6107 Reinheim, DE; Dorsch, Dieter, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Eidenschink, Rudolf, Dr., 6109 Mühlthal, DE; Greber, Gerhard, Prof. Dr., Bad Vöslau, AT

⑤4 Zweischichtensystem

Strahlungshärtbare Zweischichtensysteme, enthaltend immobilisierte Photoinitiatoren, eignen sich zur Herstellung dickenkonstanter, gut haftender Beschichtungen und Reliefstrukturen hoher Auflösung und Kantensteilheit.

DE 3702897 A1

## Patentansprüche

1. Strahlungshärtbares Zweischichtensystem, bestehend aus einer auf ein Substrat aufgetragenen, initiatorhaltigen Schicht und einer darüberliegenden, polymerisierbare Monomere oder Oligomere enthaltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator an einer Makrostruktur immobilisiert ist.
2. Strahlungshärtbares Zweischichtensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator durch kovalente Bindung immobilisiert ist.
3. Strahlungshärtbares Zweischichtensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator kovalent an eine Polymermatrix gebunden ist.
4. Strahlungshärtbares Zweischichtensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator kovalent an die Substratoberfläche gebunden ist.
5. Verfahren zur Herstellung von polymeren Beschichtungen aus einem Zweischichtensystem nach Anspruch 1, indem durch Belichtung eine an die initiatorhaltige Schicht angrenzende, von der Dicke der Monomeren- oder Oligomerenschicht weitgehend unabhängige und nahezu homogene photopolymerisierte Schicht erzeugt wird und die darüberliegende, nicht polymerisierte Schicht durch Waschen entfernt wird.
6. Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen aus einem Zweischichtensystem nach Anspruch 1, indem durch Belichtung durch eine Kopierschicht hindurch eine an die initiatorhaltige Schicht angrenzende, von der Dicke der Monomeren- oder Oligomerenschicht weitgehend unabhängige und nahezu homogene photopolymerisierte Schicht erzeugt wird und die darüberliegende Schicht sowie die nicht der Bestrahlung ausgesetzten und somit nicht polymerisierten Bereiche durch Waschen entfernt werden.
7. Verfahren zur Herstellung von Wellenleiterstrukturen für die integrierte Optik aus einem Zweischichtensystem nach Anspruch 1, indem durch Belichtung, gegebenenfalls durch eine Kopierschicht hindurch, einer Monomeren- oder Oligomerenschicht, eine an die gegebenenfalls nicht lineare optische Eigenschaften aufweisende und/oder auf einem nichtlinear optischen Substrat befindliche, initiatorhaltige Schicht angrenzende, gegenüber den sie umgebenden Materialien einen unterschiedlichen Brechungsindex aufweisende Schicht erzeugt wird und die darüberliegende Schicht sowie die nicht der Bestrahlung ausgesetzten und somit nicht polymerisierten Bereiche durch Waschen entfernt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein strahlungshärtbares Zweischichtensystem sowie dessen Verwendung zur Herstellung polymerer Beschichtungen.

Strahlungshärtbare Systeme sind begehrte und vielfältig eingesetzte Materialien bei der Herstellung photopolymerisierter Beschichtungen zur Oberflächenvergütung sowie bei der photolithographischen Erzeugung von Reliefstrukturen. Hauptanwendungsgebiet hierbei ist die Erzeugung von Lackbeschichtungen auf den unterschiedlichsten Substraten. Des weiteren können bei der Herstellung mikroelektronischer und optoelektronischer Bauelemente und Schaltungen solche Materialien als Fotoresist bei der Erzeugung der Schaltungsstrukturen oder in diesen als in besonderem Maße hitze- und chemikalienbeständige Schutz- oder Passivierungsschichten, als Isolationsschichten, Dielektrika oder bei Flüssigkristallanzeigeelementen als Orientierungsschichten Verwendung finden. Weitere Anwendungen sind die Verwendung als Ätz- und Galvanoresist sowie als Lötstoplack bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen sowie von Druckplatten und sonstigen reprographischen Materialien. Schließlich eignen sich derartige Systeme auch zur Herstellung anisotroper Polymerbeschichtungen zur Anwendung auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik.

Die vielfältigen Methoden zur Herstellung strahlungshärtbarer Systeme können beispielsweise aus W. S. De Forest: Photoresist Materials and Processes, MacGraw-Hill, New York, 1975, sowie den DE-PS 23 80 830, DE-PS 24 37 348, DE-PS 27 22 264 und EP-PS 3002 entnommen werden.

Diese bisher bekannten Verfahren und Methoden weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So ist die Empfindlichkeit häufig unbefriedigend, wodurch für eine ausreichende Fotovernetzung und die dadurch bedingte Schichthärte sowie für die Gewährleistung der in der Mikroelektronik erforderlichen Auflösung und Kantensteilheit der Reliefstrukturen mit den üblichen Strahlungsquellen Belichtungszeiten von mehreren Minuten erforderlich sind. Andererseits geben mangelndes Auflösungsvermögen und unbefriedigende Kantensteilheit, beispielsweise bewirkt durch Unterstrahlung der Kopierschicht oder durch Reflexion am Substrat, Anlaß zur Kritik an den bekannten photopolymerisierbaren Systemen.

Weiterhin problematisch bei Beschichtungen jeglicher Art ist die Haftung des Filmes auf dem Substrat. Insbesondere bei Substraten von unebener Formgebung oder stark biegebeanspruchten Materialien kommt es vielfach zum Ablösen der Beschichtung vom Untergrund.

Schließlich besteht oftmals ein Bedürfnis nach Schichten, deren Dicke in einem weiten Bereich homogen ist, was durch herkömmliche Beschichtungstechniken meist nur schwierig erreichbar ist.

Es besteht somit ein Bedürfnis nach einem strahlungshärtbaren System, welches die Herstellung dickenkonstanter, gut haftender Beschichtungen und im Falle einer photolithographischen Strukturierung Reliefstrukturen hoher Auflösung und Kantensteilheit erlaubt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das erfindungsgemäße strahlungshärtbare Zweischichtensystem.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein strahlungshärtbares Zweischichtensystem, bestehend aus einer auf ein Substrat aufgetragenen, initiatorhaltigen Schicht und einer darüberliegenden, polymerisierbare Monomere oder Oligomere enthaltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator an einer Makrostruktur immobilisiert ist.

Durch Strahlung härtbare Zweischichtensysteme sind bekannt. So lehrt US 45 51 418 die Beschichtung eines Substrats mit einem kationischen Photoinitiator, dessen Belichtung durch eine Kopierschicht hindurch unter

Erzeugung kationischer, initiiender Molekülbruchstücke und Kontaktieren der Initiatorschicht mit einem der kationischen Polymerisation zugänglichen Monomer, welches an den belichteten Stellen polymerisiert. Nach Entfernen der nicht polymerisierten Schichtenanteile durch Waschen wird eine Reliefstruktur erhalten. Nach diesem Verfahren hergestellte Beschichtungen leiden jedoch an den nämlichen, zuvor angegebenen Nachteilen. Insbesondere Substrathaftung und Kantensteilheit des polymerisierten Systems sind ungenügend und die Auswahl an Monomeren ist auf die vergleichsweise geringe Anzahl an der kationischen Polymerisation zugänglichen Verbindungen beschränkt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß ein Zweischichtensystem mit einem an einer Makrostruktur immobilisierten Initiator durch Strahlungshärtung zu dickenkonstanten, gut haftenden Beschichtungen und Reliefstrukturen hoher Auflösung und Kantensteilheit polymerisierbar ist.

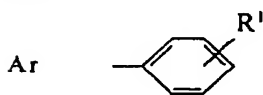
Die Art der verwendeten Initiatoren ist frei. Es können, den jeweiligen Monomeren oder Oligomeren angepaßt, sowohl radikalisch als auch ionisch unter Strahlungseinwirkung zerfallende Initiatoren eingesetzt werden.

Eine Immobilisierung des Photoinitiators läßt sich z. B. durch physikalische Attraktion, wie durch Adsorption an Oberflächen in Einschlußverbindungen vom Typ der Chlathrate oder durch Einbettung in rigide, makroreticulare Strukturen erreichen. Beispielsweise erhält man durch Lösen eines Photoinitiators in einem Polymermaterial, Aufbringen auf eine Oberfläche und evaporative Entfernung des Lösungsmittels oder durch Aufbringen eines geschmolzenen, einen Photoinitiator enthaltenden Polymermaterials nach dessen Erstarren einen Substratüberzug, worin die Beweglichkeit des Initiators stark eingeschränkt ist.

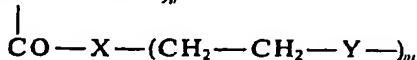
Vorzugsweise ist der Initiator durch kovalente Bindung immobilisiert. Gemäß einem bevorzugten Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist der Initiator kovalent an eine Polymermatrix gebunden. Hierfür geeignete Initiatoren entsprechen beispielsweise der Formel I,



worin



- R Ar-, CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>,  
 R<sup>1</sup> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkylthio, A,  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl oder Phenyl, einer der Reste auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylen-O-A und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen auch C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Alkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkoxy,  
 R<sup>4</sup> OR<sup>5</sup>, N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, SR<sup>5</sup>, A,  
 R<sup>5</sup> H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkanoyl,  
 A (—ZC—CHZ—)<sub>n</sub>



- X O, NH oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl)N,  
 Y O, N oder S,  
 Z jeweils unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,  
 m 0 bis 4 und  
 n 2 bis 10<sup>6</sup>

bedeutet mit der Maßgabe, daß die Verbindungen der Formel I mindestens einen Rest der Formel A aufweisen.

Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der EP-A-01 61 463 und DE-A-35 34 645 beschrieben.

Weiterhin bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind kovalent an eine Substratoberfläche gebundene Initiatoren. Unter Substrat wird in diesem Zusammenhang jedwede beschichtbare Oberfläche wie z. B. Papier, Karton, Holz Glas, Metall oder Polymermaterialien, verstanden. Über die an der Oberfläche dieser Materialien befindlichen reaktiven Gruppen erfolgt eine Bindung an den ebenfalls mit einer reaktiven Gruppe ausgestatteten Initiator. Als reaktive Gruppe besonders geeignet stellen sich entsprechend substituierte Silane der Formel I dar, worin Ar, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y, Z, m und n die angegebene Bedeutung besitzen und hier A einen Rest



bedeutet, worin

- R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> jeweils H, F, Cl, Br, I, CN, NC, OCN, NCO, SCN, NCS oder N<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> Alkanoyl,  
 W eine direkte Bindung oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O, N oder S ersetzt sein können und  
 a, b und c 0, 1, 2 oder 3

bedeuten, mit der Maßgabe, daß a + b + c = 3 und mindestens einer der Substituenten X, Y, Z von H verschieden ist.

Derartige Silylgruppen enthaltende Initiatoren sind beispielsweise aus der EP-B-30 02 bekannt oder können

nach Methoden, wie z. B. aus DE-A-35 21 201 oder DE-A-36 01 742 zu entnehmen, hergestellt werden.

Als polymerisierbare Verbindungen eignen sich sowohl zu einer durch freie Radikale als auch durch ionische Verbindungen initiierten Polymerisation befähigte mono- oder polyfunktionell ethylenisch ungesättigte Monomere, Oligomere oder Präpolymere oder deren Gemische. Der Stand der Technik bietet hierfür eine große Auswahl geeigneter Verbindungen.

Als ethylenisch ungesättigte Verbindungen eignen sich beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten, Isobutylen, Butadien, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methyl-, Ethyl-, n- oder tert. Butyl-, Cyclohexyl-, 2-Ethylhexyl-, Benzyl-, Phenoxyethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, niederes Alkoxyethyl-, Tetrahydrofurylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, -propionat, -acrylat, -succinat, N-Vinyl-pyrrolidon, N-Vinylcarbazol, Styrol, Divinylbenzol, substituierte Styrole sowie die Mischungen von solchen ungesättigten Verbindungen. Auch mehrfach ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Ethylendiacylat, 1,6-Hexandioldiacylat, propoxyliertes Bisphenol-A-diacylat und -dimethacrylat können in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Ethylenisch ungesättigte Verbindungen lassen sich radikalisch oder ionisch polymerisieren.

Zur ionischen Polymerisation geeignete Monomere sind beispielsweise Vinylether, cyclische Ester und Ether, Olefine oder weitere Verbindungen, wie z. B. in R. W. Lenz: Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Interscience Publ., New York, 1967, angeführt.

Der Ausdruck "Polymerisation" ist im weitesten Sinn zu verstehen. Darunter fällt z. B. das weitere Polymerisieren oder das Quervernetzen von polymeren Materialien, z. B. von Prepolymeren, die Homo-, Co- und Terpolymerisation von einfachen Monomeren und auch die Kombination der genannten Reaktionsarten.

Die zur Auslösung der Polymerisation benötigten Radikale oder ionischen Bruchstücke können auf verschiedene Weise entstehen, so z. B. durch Bestrahlung der Monomeren mit UV-Licht, Röntgenstrahlen oder radioaktiven Strahlenquellen.

Als Strahlenquellen können Sonnenlicht oder künstliche Strahler verwendet werden. Vorteilhaft sind z. B. Quecksilberdampf-Hochdruck-, -Mitteldruck- oder -Niederdrucklampen, Xenon- und Wolframlampen; Laser-Lichtquellen und Elektronenstrahlröhren können ebenfalls eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zweischichtensysteme erfolgt in einfacher Weise durch Aufbringen eines Initiators oder Initiatorgemisches auf ein Substrat in gelöster oder flüssiger Form durch beispielsweise Bestreichen, Bedrucken, Tauchen oder Aufschleudern unter Erhalt einer mit kovalent gebundenem Initiator versehenen Makrostruktur und/oder einer an die Substratoberfläche kovalent verankerten Schicht von Initiatormolekülen.

Auf diese Initiatorschicht wird das gewünschte Monomere, Oligomere oder deren Gemische, ggf. in Anwesenheit von Zusatzstoffen, mittels voranstehend angegebener Techniken aufgebracht.

Solche Zusatzstoffe können z. B. Reaktionsbeschleuniger sein. Als Reaktionsbeschleuniger können beispielsweise organische Amine, Phosphine, Alkohole und/oder Thiole, die alle mindestens eine zum Heteroatom  $\alpha$ -ständige CH-Gruppe aufweisen, zugesetzt werden. Geeignet sind z. B. primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische, aromatische, araliphatische oder heterocyclische Amine, wie sie z. B. in der US-PS 37 59 807 beschrieben sind. Beispiele für solche Amine sind Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Cyclohexylamin, Benzoldimethylamin, Di-cyclohexylamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Phenyl-diethanolamin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Pyridin, Chinolin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester, p-Dimethylaminobenzoessäurebutylester, 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Michlers Keton) oder 4,4'-Bis-diethylamino-benzophenon. Besonders bevorzugt sind tertiäre Amine wie beispielsweise Trimethylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Octyl-dimethylamin, Dodecyl-dimethylamin, Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Butyl-diethanolamin, Tris(hydroxypropyl)amin, Dimethylaminobenzoessäurealkylester.

Weiterhin kommen als Reaktionsbeschleuniger beispielsweise Trialkylphosphine, sekundäre Alkohole und Thiole in Frage.

auch können geringe Mengen von Lichtstabilisatoren, wie beispielsweise Benzophenon-Derivate, Benztriazol-Derivate, Tetraalkylpiperidine oder Phenylsalicylate, zugesetzt werden.

Je nach Einsatzzweck eignen sich organische Zusatzstoffe, wie Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Bindemittel, Gleitmittel, Mattierungsmittel, Weichmacher, Netzmittel, Silikone zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit, Antiausschwimmittel oder geringe Mengen an Lösungsmitteln als Zusatz zu den zu polymerisierenden Monomeren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen Zwischenschichtensystemen. Hierzu bestrahlt man die auf der Initiatorschicht befindlichen Monomeren oder Oligomeren mit einer der vorerwähnten Lichtquellen, wobei eine gut haftende Polymerschicht erhalten wird, deren Dickenverteilung nahezu homogen ist und von der Dicke der ursprünglich aufgetragenen Monomeren- oder Oligomerschicht weitgehend unabhängig ist. Nach der Bestrahlung werden über der Polymerschicht befindliche, nicht ausgehärtete Anteile durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. von W. S. De Forest, *ibid.*, beschrieben, entfernt.

In einer besonderen Ausführungsform wird das mit der Initiatorschicht versehene Substrat einfach in ein Medium, das die Monomeren bzw. Oligomeren enthält, eingetaucht und dann die Bestrahlung im eingetauchten Zustand durchgeführt. Hierbei wird nur im Grenzbereich Fotoinitiatorschicht/Medium die Fotopolymerisation ausgelöst, nicht im weiteren, das Substrat umgebenden Medium, so daß also nur auf dem Substrat ein Polymerverband in Form einer homogenen, gut haftenden Beschichtung entsteht. Ein Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, daß auch räumliche Gegenstände in einfacher Weise allseitig beschichtet werden können oder auch dünnflüssige Monomermaterialien oder Formulierungen wie beispielsweise Acrylsäurelösungen eingesetzt werden können, die sich nicht ohne weiteres als stabile Schicht von gleichmäßiger Dicke insbesondere auf nichtplane Oberflächen oder räumlich geformte Substrate aufbringen lassen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen durch Bestrahlen der erfindungsgemäßen Zweischichtensysteme durch eine Kopierschicht. Die nach Entfernen der nicht der Bestrahlung ausgesetzten und somit nicht polymerisierten Bereiche durch Waschen erhaltenen Reliefstrukturen zeichnen sich durch einen hohen Auflösungsgrad und große Kantensteilheit aus.

Schließlich ist auch Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur photolithographischen Herstellung von Wellenleiterstrukturen für die integrierte Optik. So können durch Belichten eines erfindungsgemäßen Zweischichtensystems, gegebenenfalls durch eine Kopierschicht hindurch, Strukturen erzeugt werden, deren Brechungsindizes von denen des an sich angrenzenden Materials differieren. Derartige Strukturen eignen sich, beispielsweise nach Anbringung von Elektroden, als Wellenleiter und optische Schalter. Als vorteilhaft erweist sich in diesem Zusammenhang die Verwendung von Substraten, initiatorhaltigen Schichten oder Monomeren mit nichtlinearen optischen Eigenschaften.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymermaterialien lassen sich in an sich bekannter Weise durch Copolymerisation oder Vermischen mit weiteren Komponenten, durch Variation der Molekulargewichte, durch Zusätze der verschiedensten anorganischen oder organischen Additive und Metalle und durch viele weitere, dem Polymerfachmann geläufige Behandlungen modifizieren.

Die erfindungsgemäßen Zweischichtensysteme lassen sich vorteilhaft für die Beschichtung von z. B. Papier-, Glas-, Kunststoff und Metall mit strahlungshärtbaren Lackformulierungen einsetzen.

Mit ihrer Hilfe lassen sich auf photolithographischem Weg Reliefstrukturen erzeugen, die als Druckplatten, Fotoresists und elektronische Schaltelemente Verwendung finden.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten erschließen sich auf dem Gebiet der integrierten Optik. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Wellenleitern, optischen Schaltanordnungen und optischen Datenspeichern.

Zur Erläuterung der Erfindung dienen folgende Beispiele:

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Poly-[4-(2-acryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon

30 g [4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon, 200 ml Tetrahydrofuran und 0,30 g Dibenzoylperoxid werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und 15–20 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird dann am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 0,5 g Aktivkohle versetzt, verrührt, filtriert und das Filtrat wird dann mit 300 ml n-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wird vom abgeschiedenen Produkt abdekantiert und dieser Umfällungsprozeß wird noch zweimal wiederholt. Das Produkt ergibt nach dem Trocknen bei Raumtemperatur eine amorphe, feste Masse, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Aceton, Dichlormethan, Essigsäureethylester) leicht löslich ist; mittlere Molmasse: ca. 4000 (gelpermeationschromatographisch bestimmt); Glasübergangstemperatur Tg: 45–50°C.

#### Beispiel 2

##### Belichtung von Poly-[4-(2-acryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon und Trimethylolpropantriacyrlat

Eine Lösung von Poly-[4-(2-acryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon in Aceton wird so auf eine Glasfläche aufgetragen, daß nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine dünne Schicht verbleibt. Auf diese wird Trimethylolpropantriacyrlat aufgetragen. Diese Beschichtung wird an bestimmten Stellen abgedeckt und dann nach ca. 30 Sekunden mit einem Hg-Mitteldruck-Brenner bestrahlt. Danach wird die Schicht mehrmals mit Aceton gewaschen, wobei sie an den abgedeckten Bereichen in Lösung geht und an den belichteten Stellen in scharfen Konturen als harte unlösliche Schicht auf der Glasfläche haftet.

#### Beispiel 3

##### Herstellung von Poly[4-(2-methacryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon

7,0 g [4-(2-Methacryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon, 100 ml Essigsäureethylester und 0,15 g Dibenzoylperoxid werden bei Raumtemperatur zusammen gegeben und am Rückfluß gekocht. Nach 2 und 6 Stunden werden jeweils noch 0,15 g Dibenzoylperoxid zugesetzt und die Lösung wird insgesamt 15–20 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 100 ml Aceton unter Rühren gelöst und filtriert. Das Einengen des Filtrats und Trocknen des Rückstandes bei Raumtemperatur ergibt einen amorphen Feststoff; mittlere Molmasse: ca. 12 000; Tg: ca. 55°.

#### Beispiel 4

##### Belichtung von Poly[4-(2-methacryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon und Trimethylolpropantriacyrlat

Eine 10%ige Lösung von Poly-[4-(2-methacryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon in Aceton wird 30 sec bei 4500 Upm auf Aluminiumblech aufgeschleudert. Das mit dem polymeren Initiator beschichtete Substrat wird anschließend 15 Minuten bei 90° getrocknet. Hernach schleudert man 5 sec bei 2000 Upm

Trimethylolpropantriacyrylat auf.

Zur Belichtung werden die mit dem Zweischichtensystem versehenen Aluminiumbleche auf einem Transportband mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/min unter zwei Quecksilbermitteldrucklampen (Strahlungsleistung  $2 \times 80 \text{ Watt/cm}$ ) vorbeigeführt und dabei ausgehärtet.

- 5 Man erhält eine gut haftende Beschichtung, die auch nach mehrmaligem Biegen des Substrates keinerlei Neigung zu Bruch oder Abblättern zeigt. Die mit Hilfe eines Dickenmeßgeräts ermittelten Werte für die Schichtstärke liegen über den gesamten Bereich der Beschichtung bei  $0,635 \pm 0,015 \mu\text{m}$ .

#### Beispiel 5

10

#### Herstellung einer Wellenleiterstruktur

- Ein mit Methyl-N-(2,4-dinitrophenyl)-alaninat (MAP) dotiertes Vinylidenpolymerisat nach EP-A-01 86 999 wird mit einer 10%igen Lösung von  $\alpha$ -(3-Triethoxysilyl-propyl)-benzoin (DE-A-36 24 898) in Ethanol bestrichen. 15 Nach Verdampfen des Lösungsmittels bei  $40^\circ$  wird auf die Initiatorschicht mittels einer Spiralarakel eine  $5 \mu\text{m}$  dicke Schicht von Trimethylolpropantriacyrylat aufgebracht. Man bestrahlt das System durch eine Kopierschicht 5 Min. mit einer Quecksilberdampflampe. Nach Entfernen von ungehärtetem Monomeren durch Spülen mit Aceton wird eine Wellenleiterstruktur mit unterschiedlichen Brechungsindizes erhalten.

#### Beispiel 6

20

#### Tauchbeschichtung

- Ein Stück Aluminiumfolie wird mit einer ca. 20%igen Lösung des polymeren Fotoinitiators aus Beispiel 1 in Aceton bestrichen und dann 10 Minuten bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Hernach wird die beschichtete Folie in eine 25 50%ige wäßrige Acrylsäurelösung eingelegt und durch die Lösung hindurch 1 Minute mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt. Nach Entnahme aus der Lösung und Waschen mit Wasser findet sich auf der Folie eine gut haftende Polyacrylsäureschicht, die in Wasser quellfähig ist. In der Monomerlösung hat keine beobachtbare Polymerisation stattgefunden.

30

#### Beispiel 7

- Eine Aluminiumfolie wird mit einer acetonischen Lösung des nichtpolymeren Fotoinitiators Phenyl-2-hydroxy-2-propylketon bestrichen und dann analog zu Beispiel 6 weiterbehandelt. Bei der Bestrahlung tritt ein 35 Gelieren durch Polymerisation praktisch der gesamten flüssigen Phase ein. Eine brauchbare Beschichtung wird nicht erhalten.

#### Beispiel 8

- Eine wie in Beispiel 6 vorbehandelte Aluminiumfolie wird in 2-Hydroxyethylacrylat eingelegt und in analoger 40 Weise bestrahlt. Man erhält eine gut haftende gelartige Beschichtung. In der flüssigen Monomerphase tritt keine Veränderung ein.

#### Beispiel 9

- Ein Tonscherben wird mit einer ca. 20%igen acetonischen Lösung des polymeren Fotoinitiators aus Beispiel 1 getränkt und dann 10 Minuten bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Hernach wird dieser in eine 50%ige wäßrige Acrylsäurelösung 45 eingehängt und durch die Lösung hindurch allseitig bestrahlt. Nach Herausnahme aus der ansonsten unverändert gebliebenen Monomerlösung und Waschen mit Wasser zeigt sich der Scherben allseitig von einer gleichmäßigen Polymerschicht umhüllt.

50

#### Beispiel 10

- Von einer 20%igen acetonischen Lösung des polymeren Fotoinitiators aus Beispiel 1 wurde etwa 1 ml auf eine 55 Glasplatte ( $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ ) aufgetragen und dann im Schleuderverfahren (1 Sekunde bei 2000 Upm) in homogener Schicht aufgebracht. Zur Entfernung des Lösungsmittels wurde die beschichtete Glasplatte in einem Trockenschrank 15 Minuten bei  $90^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde die Dicke der aufgetragenen Schicht mit einem Schichtdickenmeßgerät ("Alpha-Step 200", Fa. Tencor Instruments) zu  $1,9 - 2,1 \mu\text{m}$  gemessen.

- Die Glasplatte wurde dann in ein als Reaktionsgefäß dienendes Tauchrohr aus Quarz gestellt und mit einer 60 Lösung bestehend aus 97 Gew.-Teilen Hexan, 5 Gew.-Teilen 2-Propanol, und 3 Gew.-Teilen Trimethylolpropantriacyrylat bedeckt. Auf dem Reaktionsgefäß wurde ein Rückflußkühler angebracht.

- In einem Abstand von 7 cm wurde parallel zu dem Tauchrohr eine UV-Lampe (Typ TQ 180, Fa. Heraeus Original Hanau) so montiert, daß die in dem Tauchrohr befindliche, mit dem polymeren Fotoinitiator beschichtete Glasplatte optimal mit UV-Licht bestrahlt werden konnte. Nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Minuten wurde die bestrahlte Glasplatte aus dem Reaktionsgefäß geholt, mit Aceton abgespült und dann 10 Minuten bei 65  $90^\circ\text{C}$  getrocknet. Anschließend wurde die Dicke der Schicht gemessen. Sie betrug  $2,5 - 2,6 \mu\text{m}$ . Die Schicht ist demnach während der Bestrahlung mit UV-Licht durch Aufpolymerisation des Trimethylolpropantriacyrylates aus der Lösung um etwa  $0,5 \mu\text{m}$  dicker geworden. In einem folgenden Versuch, der in entsprechender Weise

OS 37 02 897

durchgeführt wurde, wurde der Belichtungsabstand auf 5 cm verkürzt und die Belichtungszeit auf 40 Minuten verlängert. Die Dicke der dabei erhaltenen Schicht betrug 4,7—4,8  $\mu\text{m}$ . Sie ist demnach während der UV-Be-  
strahlung um etwa 2,75  $\mu\text{m}$  dicker geworden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -